

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/004608

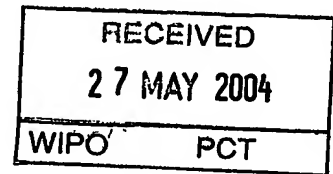
31.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月 9日

出願番号
Application Number: 特願2003-410630
[ST. 10/C]: [JP2003-410630]



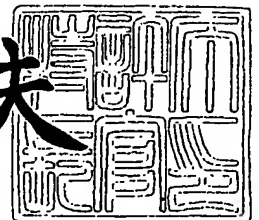
出願人
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3040255

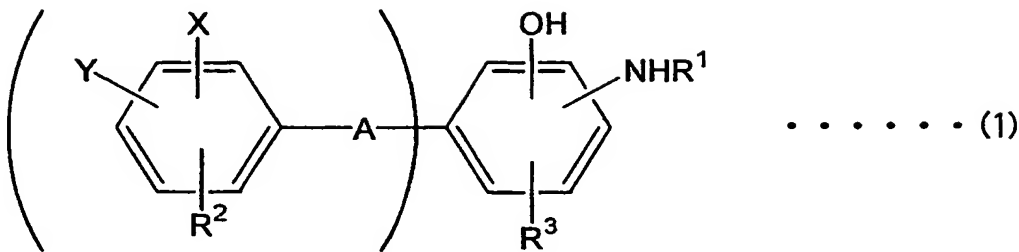
【書類名】 特許願
【整理番号】 IP12203K
【提出日】 平成15年12月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/133
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 白木 安司
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 99104
 【出願日】 平成15年 4月 2日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、 X は水素原子又はOH基、 Y は水素原子又は NHR^1 基、 A は直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、 n は0又は1を示すが、 n が0で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤。

【請求項 2】

プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である請求項1記載の酸化防止剤。

【書類名】明細書
【発明の名称】酸化防止剤
【技術分野】
【0001】

本発明は新規な酸化防止剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキルアミノ基とが導入されてなる芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、酸化防止効果に優れ、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適な酸化防止剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化防止剤は、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品（潤滑油等）、食品など、様々な分野に広く用いられており、その使用の主な目的は、これら各種製品が酸素により望ましくない変化を受けるのを抑制することである。

このような酸化防止剤としては各種のものがあるが、その中で、ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）は、自動酸化において発生するラジカルを捕捉し、ラジカル発生を抑制して、ラジカル連鎖を切断するもので、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールで代表されるヒンダードフェノール系化合物や、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンで代表されるアミン系化合物などが主流である。また、酸化防止剤の中で過氧化物分解剤（二次酸化防止剤）は、自動酸化で生成する過氧化物を不活性な化合物に分解して連鎖反応への寄与を切断するもので、硫黄系やリン系化合物が最もよく用いられている。この過氧化物分解剤と前記のラジカル連鎖禁止剤とを併用することにより、互いに相乗効果を発揮することが知られている。

【0003】

前記一次酸化防止剤においては、一般的にアミン系化合物の方がフェノール系化合物に比べて抗酸化能が高いが、酸化生成物の色が濃いために、アミン系化合物は、ゴム製品など着色が問題とならない分野に用いられている。

ゴム製品に用いられるアミン系酸化防止剤の代表的なものとしては、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称3C）、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称6C）などがある。

また、p-アミノフェノール誘導体とアニリンなどから得られる高分子量のジアミンも知られている（例えば、特許文献1参照）。

一方、フェノール系酸化防止剤の代表的なものとしては、一核体の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（通称BHT）、二核体の2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（通称2246）、四核体のテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「Irganox 1010」）などがある。

【0004】

このような酸化防止剤に対しては、少量の添加でより高い抗酸化能を発揮するものが望まれている。また、揮発性、移行性、抽出性などに関して、低分子量酸化防止剤よりも、高分子量酸化防止剤の方が優れており、特にプラスチック分野においては、高分子量酸化防止剤が使用される傾向にある。

ところで、芳香環上にヒドロキシル基とアミノ基とが隣接して導入されてなる二核体の芳香族化合物は、これまで、耐熱性や電気絶縁性などに優れるポリベンゾオキサゾールの原料として積極的に研究がなされてきたが、その抗酸化能についての知見は、ほとんどないのが実状である。

【特許文献1】特開昭53-103429号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような状況下で、高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

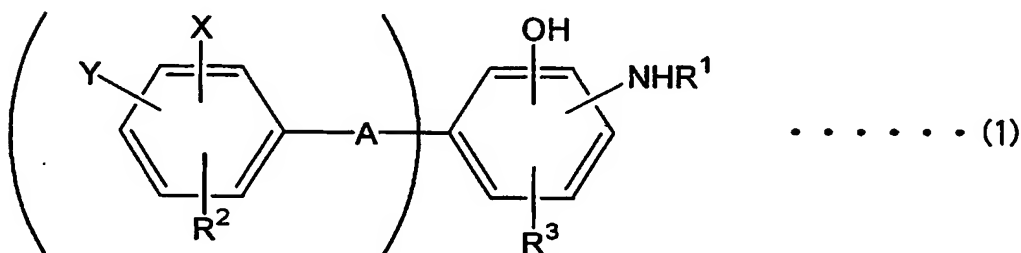
本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香環の隣接したオルト位にヒドロキシル基とアミノ基があるアミノフェノール化合物の誘導体に高い抗酸化能を有することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0007】

【化1】



【0008】

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又は NHR^1 基、Aは直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤、及び

(2) プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である上記(1)の酸化防止剤、を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の酸化防止剤は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基が存在する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、分子内の前記ヒドロキシル基とアミノ基のインターラクションによって、優れた抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品などに好適に用いられる。

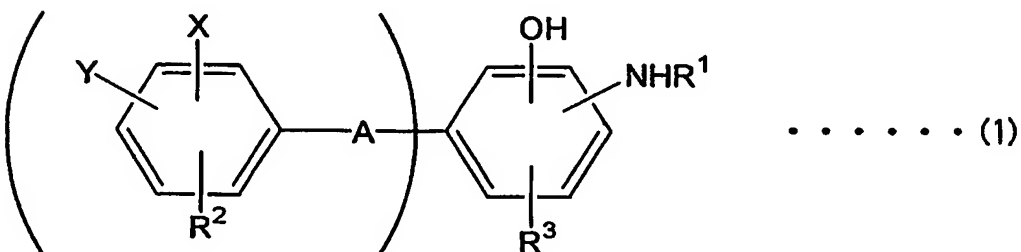
【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の酸化防止剤は、一般式 (I)

【0011】

【化2】



【0012】

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなるものである。

前記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又は NHR^1 基を示す。ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの炭素数1~20のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが挙げられる。これらの中で炭素数1~10のアルキル基が好ましい。

NHR^1 で示されるアミノ基としては2級アミンが好ましく、プロピル基(炭素数3)からデシル基(炭素数10)のアルキル基がアミンに置換したものがより好ましい。また、 R^2 や R^3 がアルキル基であるとより高い抗酸化能を有する。

Aは、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。*n*は0又は1を示すが、*n*が0でRが水素原子であることはない。

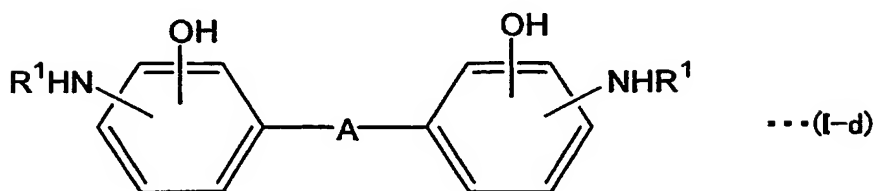
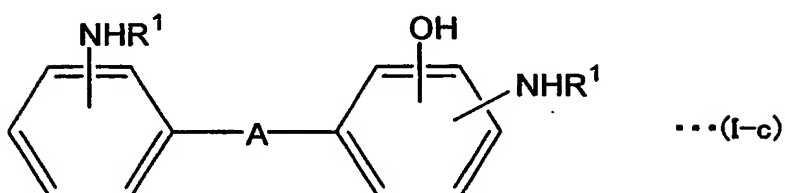
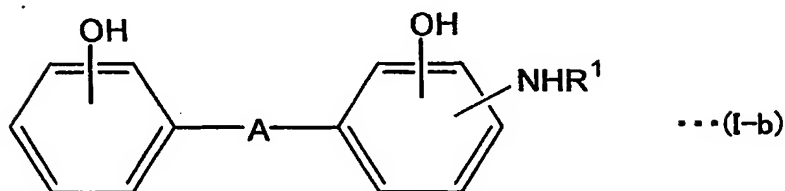
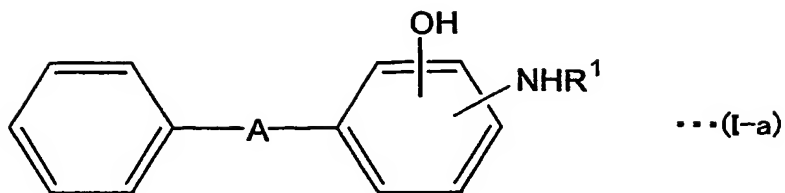
【0013】

前記一般式(I)においては、*n*が0である化合物としては、例えば2-(メチルアミノ)フェノール、2-(エチルアミノ)フェノール、2-(*n*-プロピルアミノ)フェノール、2-(イソプロピルアミノ)フェノール、2-(*n*-ブチルアミノ)フェノール、2-(イソブチルアミノ)フェノール、2-(sec-ブチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソペンチルアミノ)フェノール、2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソヘキシルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソヘプチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソオクチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソノニルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソデシルアミノ)フェノール、2-(イソプロピルアミノ)-4-tert-ブチルフェノールなどが挙げられる。

前記一般式(I)において、*n*が1である化合物としては、例えば一般式(I-a)~一般式(I-d)

【0014】

【化3】



【0015】

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Aは前記と同じであり、一つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)で表される化合物が挙げられる。

前記一般式(I-a)で表される化合物としては、例えば3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-アルキルアミノ-

3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルメタン、2-フェニル-2- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (2-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-フェニル-2- (3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

【0016】

前記一般式 (I-b) で表される化合物としては、例えば3-アミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) -2- (3'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) -2- (3'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) -2- (4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) -2- (4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) -2- (3'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル) -2- (3'-ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

フェニル) プロパン、2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

【0017】

前記一般式(I-c)で表される化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニル、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニル、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(3'-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(3'-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(3'-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

【0018】

前記一般式(I-d)で表される化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ

(アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニル、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' - ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' - ビス [3 - (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2' - ビス (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' - ビス [4 - (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2' - ビス (2 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' - ビス [2 - (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2' - ビス (3 - アミノ - 2 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' - ビス [3 - (アルキルアミノ) - 2 - ヒドロキシフェニル] プロパンなどが挙げられる。

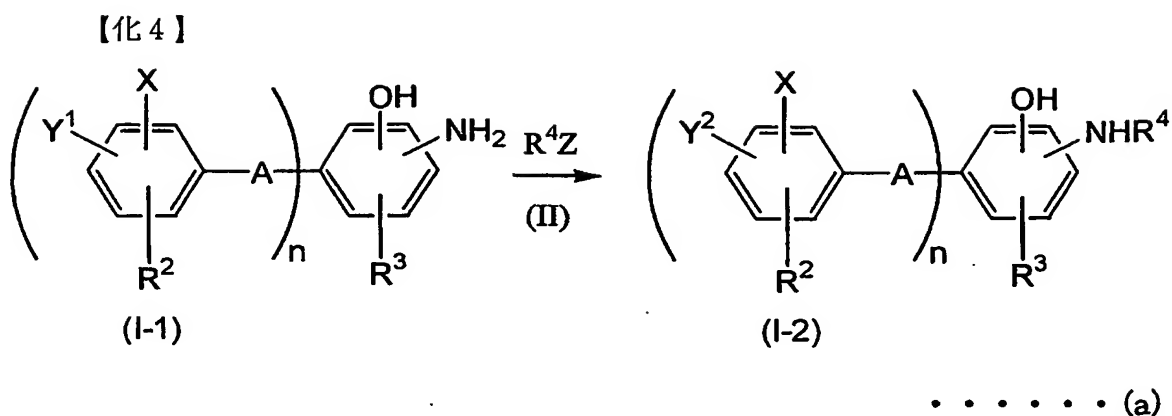
【0019】

これらの例示化合物におけるアルキルアミノ基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-又はイソペンチル基、*n*-又はイソヘキシル基、*n*-又はイソヘプチル基、*n*-又はイソオクチル基、*n*-又はイソデシル基などを挙げることができる。

次に本発明の芳香族ヒドロキシアミン誘導体の製造方法について説明する。

一般式 (I) において、 R^1 が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である一般式 (I-2) で表される化合物は、例えば下記の反応式 (a) に従って製造することができる。

【0020】



【0021】

(式中、 R^4 は炭素数1～20のアルキル基、 Y^1 は水素原子又は NH_2 基、 Y^2 は水素原子又は NHR^4 、 Z はハロゲン原子または酸素原子を示し、 R^2 、 R^3 、 X 、 A 及び n は前記と同じ意味であり、一つのベンゼン環に OH 基と NH_2 基又は NHR^4 基とが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドなどの溶媒中において、ほぼ化学量論的な割合の一般式(I-1)で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体と、 R^4Z とを、下記の条件で反応させることにより、 N -モノアルキル置換体の一般式(1-2)で表わされる芳香族ヒドロキシアミン誘導体を得られる。

Z がハロゲン原子である R^4Z 、すなわちアルキルハライド(例えばアルキルクロリド、アルキルブロミド、アルキルヨードなど)を用いる場合には、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に、通常 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させる。

一方、 Z が酸素原子である R^4Z 、すなわちケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノンなど)を用いる場合には、脱水剤の存在下、水素気流中において通常 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $130 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で反応させる。ケトン類を用いることにより、後述の実施例で示されるように高い収率を得られる。

【0022】

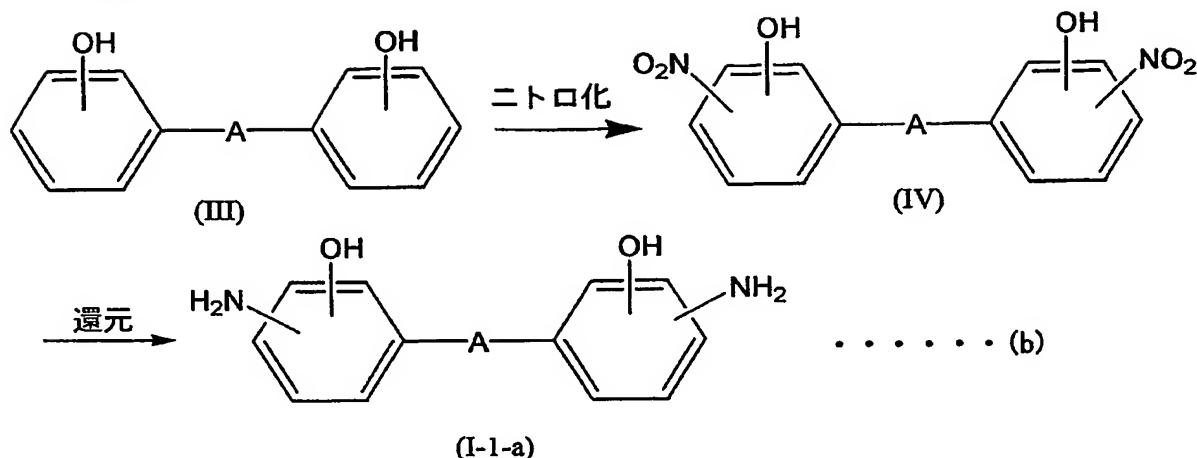
前記ハロゲン化水素捕捉剤としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物を用いることができる。無機塩基化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、有機塩基化合物としては、例えばトリエチルアミンなどの第三級アミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

脱水剤としては、硫酸マグネシウム、五酸化二リンなどが挙げられる。

また、一般式(I-1-a)で表されるビスアミノフェノール体は、例えば下記の反応式(b)に従って製造することができる。

【0023】

【化5】



【0024】

[式中、一般式 (IV) における OH 基と NO₂ 基、及び一般式 (I-1-a) における OH 基と NH₂ とは、隣接した位置に存在する。A は前記と同じである。]

ニトロ化反応に対して不活性である適当な溶媒、例えばジクロロメタンなどの溶媒中において、一般式 (III) で表されるビスフェノール体を、硝酸などのニトロ化剤により、通常 -30 ~ 30℃、好ましくは 0℃ ~ 室温において 1 ~ 10 時間程度ニトロ化して、一般式 (IV) で表されるビスニトロフェノール体を得る。このニトロ化反応において、ヒドロキシル基は電子供与性基であることから、ニトロ基は、通常ヒドロキシル基に対して、o ー位と p ー位に導入される。したがって、ヒドロキシル基に対して、p ー位に二価の基である A が結合している場合、特に高い選択率で o ーニトロフェノール体を得られる。

【0025】

次いで、このビスニトロフェノール体 (IV) を、適当な溶媒、例えばアルコール系溶媒中において、還元触媒の存在下、水素ガスなどの還元剤により還元処理する。前記還元触媒としては、例えばパラジウム/カーボン、ニッケルや白金などの金属触媒をアルミナ、シリカゲル、ゼオライトなどに担持させたものなどを用いることができる。還元処理は、通常 0.1 ~ 1.0 MPa の压力下、常温 ~ 150℃ 程度の温度にて 1 ~ 20 時間程度行われる。このようにして、一般式 (I-1-a) で表されるビスアミノフェノール体を得られる。

前記一般式 (I) で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、高い抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品（潤滑油や燃料油など）などの酸化防止剤として用いられる。

【実施例】

【0026】

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等によって限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、抗酸化能は次の測定による酸素吸収開始時間より判定した。

(抗酸化能の測定方法)

テトラリン 50 g に試料 0.05 ミリモルと重合開始剤の AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.02 g (0.12 ミリモル) を添加し、室温下で攪拌し、完全に溶解させた。この液を JIS K2287 に準拠し、酸化安定度試験機で測定した。なお、酸化安定度試験は酸素圧 0.7 MPa 下で 100℃ の条件で行い、酸素圧が 5% 低下した時間を酸素吸収開始時間とした。

【0027】

実施例 1 (2- (イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

窒素置換した 100 ml のフラスコに o-アミノフェノール 12 g (109.92 ミリ

モル) とジメチルホルムアミド (DMF) を 60 ml 添加し、室温下で攪拌し溶解させた。次いで該溶液に、2-ヨードプロパン 22.4 g (132 ミリモル) (2-ヨードプロパン/ *o*-アミノフェノール モル比 1.2)、および触媒として炭酸水素カリウム (KHCO_3) を 11.4 g (114 ミリモル) を添加し、室温下で 5 時間攪拌した。5 時間反応後は反応液に水を 50 ml 添加し反応を終了させた。

o-アミノフェノールの転化率は 72% であり、得られた *N*-アルキル化物のモノ体の選択率 (モノ体とジ体の中のモノ体の比率) は 73% であった。

得られた水の入った生成液を酢酸エチル 50 ml で 3 回抽出し、抽出した有機層を MgSO_4 で乾燥させた。その後、蒸発器で濃縮し、濃縮液にヘキサンを加えて未反応の *o*-アミノフェノールを析出させた。これを吸引濾過により結晶を除去し、濾液に水を添加して生成物の 2-(イソプロピルアミノ) フェノールを析出させた。生成物の 2-(イソプロピルアミノ) フェノール純度は 96.4% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

【0028】

実施例 2 (2-(イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

実施例 1 において 2-ヨードプロパン/*o*-アミノフェノールのモル比を 1.0 とし、3 時間かけて 2-ヨードプロパンを滴下し、その後 2 時間室温下で攪拌した以外は、実施例 1 と同様に行った。

o-アミノフェノールの転化率は 58% であり、*N*-アルキル化物のモノ体の選択率は 99% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

【0029】

実施例 3 (2-(イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

300 ml のオートクレープに *o*-アミノフェノール 12 g (109.92 ミリモル)、アセトン 100 ml (79 g、1.4 モル)、5% 質量 Pd/C : 0.6 g および MgSO_4 : 30 g を仕込み、1.0 MPa の水素圧下、100℃ で加熱攪拌した。1 時間後、水素吸収が停止し、反応が終了した。反応液から Pd/C と MgSO_4 を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、水を添加して生成物を析出させ、これを乾燥して 2-(イソプロピルアミノ) フェノールを得た。収率は 93% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

【0030】

実施例 4 (2-(*sec*-ブチルアミノ) フェノールの合成)

実施例 1 において 2-ヨードプロパンの代わりに 2-ヨードブタンを用いた以外は、実施例 1 と同様の反応を行った。*o*-アミノフェノールの転化率は 48% であり、*N*-アルキル化物のモノ体の選択率は 100% であった。

反応後の後処理は、酢酸エチル濃縮液にヘキサンを加えて攪拌し、吸引濾過により固形物 (未反応の *o*-アミノフェノール) と濾液に分離し、濾液のヘキサン層を水洗し、更に未反応の *o*-アミノフェノールを分離した。

濾液にはメタノールを添加しヘキサン層 (未反応の 2-ヨードブタンを含む) とメタノール層に分離した。メタノール層を蒸発乾固すると生成物の 2-(*sec*-ブチルアミノ) フェノールが得られた。

得られた 2-(*sec*-ブチルアミノ) フェノールの純度は 99.2% であった。*o*-アミノフェノールの転化率は 50%、*N*-アルキル化物のモノ体の選択率は 100% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 300 分であった。

【0031】

実施例 5 (2-(*sec*-ブチルアミノ) フェノールの合成)

実施例 3 においてアセトン 100 ml の代わりにメチルエチルケトン 120 ml (96 g、1.2 モル) を用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。2-(*sec*-ブチルアミノ) フェノールの収率は 91% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 300 分であった。

【0032】

実施例 6 (2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例 4 において 2-ヨードブタンの代わりに 2-ヨードヘキサンを用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は 93% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 41% であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320 分であった。

【0033】

実施例 7 (2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例 6 において 2-ヨードヘキサン/o-アミノフェノールのモル比を 0.8 とし、4.5 時間かけて 2-ヨードヘキサンを滴下し、その後 0.5 時間室温で攪拌した以外は、実施例 4 と同様に行った。o-アミノフェノールの転化率は 71% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 86% であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320 分であった。

【0034】

実施例 8 (2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例 3 において アセトン 100 ml の代わりに 2-ヘキサノン 145 ml (121 g、1.2 モル) を用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は 93% であり、モノ体の選択率 (N-アルキル化物のモノ体とジ体中のモノ体の選択率) は 41% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320 分であった。

【0035】

実施例 9 (3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの合成)

200 ml の 4 口フラスコにジクロロメタン 50 ml と 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル 9 g (48 ミリモル) を加え、冷却して温度を 0℃ 以下に設定した。その後反応温度を 0~5℃ の範囲に調整しながら 60 質量% 硝酸水溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後も更に 3 時間、0~5℃ に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。

水の入った生成液は NaOH 水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を 2 層に分離し、水層は塩酸水で酸性 (pH 5) にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、DMF を添加しジクロロエタンを抽出した。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニルの収率は 96% であった。得られた 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニル 3 g (10.9 ミリモル) と 5 質量% Pd/C 0.2 g とメタノール 60 ml を 100 ml のオートクレーブに仕込み、0.7 MPa の水素圧下、90℃ で加熱した。2 時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。反応終了後は反応液にテトラヒドロフラン (THF) を 50 ml 添加し、反応生成物を完全に溶解させた後、触媒を濾別した。その後エバポレートによりメタノールと THF を除去し生成物を得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 240 分であった。

【0036】

実施例 10 (3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの合成)

200 ml の 4 口フラスコにジクロロメタン 50 ml と 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル 9 g (48 ミリモル) を加え、冷却して温度を 0℃ 以下に設定した。その後反応温度を 0~5℃ の範囲に調整しながら 60 質量% 硝酸水溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後も更に 3 時間、0~5℃ に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。

水の入った生成液は NaOH 水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を 2 層に分離し、水層は塩酸水で酸性 (pH 5) にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、ジクロロエタンを留去した。得られた析出物をメタノールで洗浄後乾燥させて 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを得た。収率は 85% であった。得られた 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル 10 g (31 ミリモル) と 5 質量% Pd/C : 0.5 g とテトラヒドロフラン (THF) 100 ml を 300 ml のオートクレーブに仕込み、1.0 MPa の水素圧下、100℃ で加

熟した。1 時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。

反応終了後、反応混合液から析出物および P d / C を円筒濾紙で濾過し、濾過後の反応液でソックスレー抽出を行なった。3 時間後、円筒濾紙が P d / C のみになったため、ソックスレー抽出を終了した。反応液を冷却後、析出物を濾過して 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルを得た。収率は 91 % であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 240 分であった。

【0037】

実施例 11 (2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの合成)

実施例 9 において 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を使用した以外は実施例 9 と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO₃ 液で中和し、メタノールを 50 ml 添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル) プロパンの収率は 98 % であった。この化合物の水素添加反応を実施例 9 と同様に行い、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 345 分であった。

【0038】

実施例 12 (2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの合成)

実施例 10 において 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を使用した以外は実施例 10 と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO₃ 液で中和し、メタノールを 50 ml 添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル) プロパンの収率は 90 % であった。この化合物の水素添加反応を実施例 10 と同様に行い、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 345 分であった。

【0039】

実施例 13 (4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルの合成)

実施例 1 において o-アミノフェノールの代わりに 3, 3' - ジアミノ-4, 4' - ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルの収率は 30 % であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 450 分であった。

【0040】

実施例 14 (4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルの合成)

実施例 3 において o-アミノフェノールの代わりに 3, 3' - ジアミノ-4, 4' - ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 3 と同様に行った。反応液から P c / C と Mg SO₄ を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、ヘキサンを添加した生成物を析出させ、これを乾燥させて 4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルを得た。収率は 87 % であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 450 分であった。

【0041】

実施例 15 (2, 2-ビス [3- (イソプロピルアミノ) -4-ヒドロキシフェニル] プロパンの合成)

実施例 1 において、o-アミノフェノールの代わりに 2, 2-ビス (3-アミノ-4-

ヒドロキシフェニル) プロパンを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。2, 2-ビス [3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの収率は 30% であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 1165 分であった。

【0042】

実施例 16 (2, 2-ビス [3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの合成)

実施例 14 において、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンを用いた以外は、実施例 14 と同様に行った。2, 2-ビス [3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの収率は 92% であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 1165 分であった。

【0043】

実施例 17 (2, 2-ビス [3-(sec-ブチルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの合成)

実施例 14 においてアセトン 100 ml の代わりにメチルエチルケトン 120.145 ml を用いた以外は、実施例 14 と同様の反応を行った。2, 2-ビス [3-(sec-ブチルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの収率は 91% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 790 分であった。

【0044】

実施例 18 (2-(イソプロピルアミノ)-4-tert-ブチルフェノールの合成)

実施例 3 において o-アミノフェノールの代わりに 2-アミノ-4-tert-ブチルフェノールを用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。2-(イソプロピルアミノ)-4-tert-ブチルフェノールの収率は 89% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 700 分であった。

【0045】

比較例 1

市販の o-アミノフェノールについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

【0046】

比較例 2

市販の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) について抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

【0047】

比較例 3

市販のイソプロピルアニリンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 120 分であった。

【0048】

比較例 4

市販の N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 160 分であった。

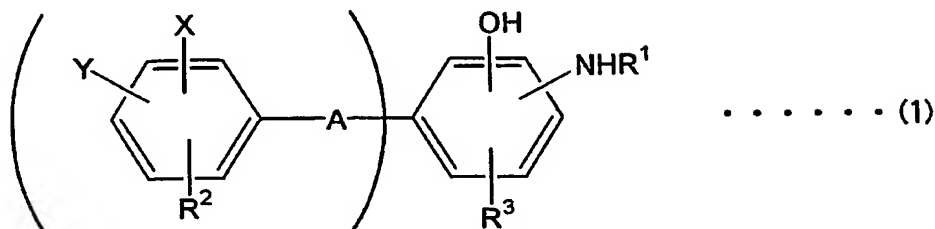
【書類名】要約書

【要約】

【課題】高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供すること。

【解決手段】一般式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又は NHR^1 、Aは直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 0 6 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 5 7]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 6 月 3 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号
氏 名	出光石油化学株式会社